

TEMA 6. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X Y ELECTRONICA

6.0. CARACTERÍSTICAS Y EQUIPOS DISPONIBLES

6.0.1. Características más importantes

6.0.2. Equipos disponibles en los Servicios Técnicos de investigación de la Universidad de Alicante

6.1. FUNDAMENTOS BÁSICOS

6.1.1. Emisión de rayos X por bombardeo con un haz de electrones

6.1.1.1. Espectros continuos

6.1.1.2. Espectros de líneas características

6.1.2. Absorción de rayos X

6.1.3. Fluorescencia de rayos X

6.1.4. Difracción de rayos X

6.1.5. Emisión de electrones por radiación X

6.1.6. Emisión de electrones Auger

6.2. COMPONENTES DE LOS INSTRUMENTOS

6.2.1. Fuentes: El tubo de rayos X

6.2.2. Filtros

6.2.3. Monocromadores: dispersión de la longitud de ondas

6.2.4. Detectores de rayos X

6.2.4.1. Detectores de gas

6.2.4.2. Contadores de centelleo

6.2.4.3. Detectores de semiconductor

6.3. MÉTODOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

6.3.1. Instrumentos

6.3.1.1. Instrumentos dispersivos de longitudes de onda

6.3.1.2. Instrumentos dispersivos de energías

6.3.2. Aplicaciones cualitativas y semicuantitativas

6.3.3. Aplicaciones cuantitativas

6.3.3.1. Efectos de matriz

6.3.3.2. Calibrado frente a estándares

6.3.3.3. Utilización de estándares internos

6.3.3.4. Dilución de la muestra

6.4. MÉTODOS DE ABSORCIÓN DE RAYOS X

6.5. MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

6.5.1. Identificación de compuestos cristalinos

6.5.2. Interpretación de las figuras de difracción

6.5.3. Monocromadores: dispersión de la longitud de ondas

6.5.4. Detectores de rayos X

6.5.4.1. Emulsiones fotográficas

6.5.4.2. Detectores de gas

6.5.4.3. Contadores de centelleo

6.5.4.4. Detectores de semiconductor

6.5.5. Instrumentación auxiliar

6.5.5.1. Selectores de alturas de impulsos

6.5.5.2. Analizadores de alturas de impulsos

6.6. MICROSONDA Y MICROSCOPIO DE BARRIDO DE ELECTRONES

6.6.1. Instrumentos

6.6.2. Aplicaciones

6.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN AUGER (AES)

6.7.1. Instrumentación

6.7.2. Análisis cuantitativo mediante AES

6.7.3. Microsonda Auger de barrido (SAM)

6.8. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO (ESCA)

6.8.1. Desplazamiento químico

6.8.2. Instrumentación

6.0. CARACTERÍSTICAS Y EQUIPOS DISPONIBLES

6.0.1. Características más importantes

FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Aplicaciones principales: Análisis cualitativo general e inspección semicuantitativo de todos los elementos de número atómico mayor de 5 (B); análisis cuantitativo de precisión en especial de los mas pesados.

Fenómeno atómico: Reemisión de rayos X de los átomos excitados

Ventajas en el análisis cualitativo: General para todos los elementos de número atómico mayor de 5; preparación mínima de la muestra.

Ventajas en el análisis cuantitativo: General para todos los elementos de número atómico mayor de 13 (Al), en algunos casos alta sensibilidad, sencillez, preparación de la muestra mínima.

Muestra promedio deseable: 500 mg (no destructivo)

Limitaciones del método: Insensible a los elementos de número atómico menor de 5, precisión limitada por la no uniformidad de la muestra

Limitaciones para la muestra: Aplicable principalmente a sólidos y líquidos no volátiles

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Aplicaciones principales: Identificación de compuestos sólidos, tamaño de cristales, cambios de fase, cristalinidad.

Fenómeno molecular: Difracción de rayos X por los planos de cristal

Ventajas en el análisis cualitativo: Alta especificidad para sólidos cristalinos; puede distinguir isómeros y diferentes estructuras hidratadas; específico por compuesto.

Ventajas en el análisis cuantitativo: Útil para cuantificar mezclas

Muestra promedio deseable: 0.1 mg

Limitaciones del método: La detección y la sensibilidad son dependientes de la cristalinidad y del tamaño de los cristales.

Limitaciones para la muestra: Aplicable a sólidos y polímeros cristalinos

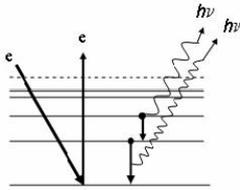
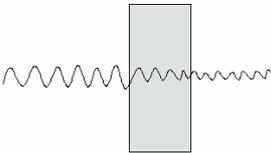
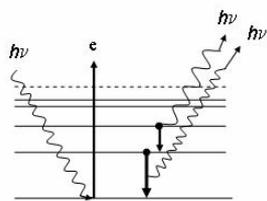
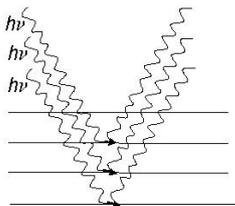
6.0.2. Equipos disponibles en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante

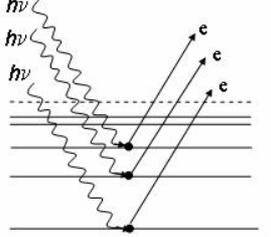
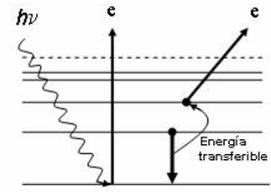
- Difractómetro polvo marca SEIFERT
 - * Difractómetro polvo marca Bruker
 - * Difractómetro monocristal marca Bruker
 - * Fluorescencia de rayos X Philips
 - * XPS-AUGER, ESCA = Espectroscopía de electrones para análisis químico
- * 2 SEM con microanálisis

6.1. FUNDAMENTOS BÁSICOS

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta alrededor de 100 Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

Cuando una radiación X o un chorro de electrones interacciona con la materia se producen una serie de procesos muchos de los cuales tienen aplicación en el análisis químico. En la figura 6.1 se presentan esquemáticamente los más importantes. Excepto en la difracción de rayos X las líneas horizontales representan los niveles energéticos de los electrones del átomo sobre el que incide la radiación X o el haz de electrones. El proceso primario que desencadena el efecto se representa en el lado izquierdo. Posteriormente se explican más detalladamente cada uno de los procesos.

<p>Espectroscopía de emisión de Rayos X (XES): el haz electrónico primario induce la salida de electrones de los niveles electrónicos internos, emitiendo radiación X secundaria en la medida que los electrones de niveles más externos caen en los niveles internos vacantes.</p>	
<p>Absorción de rayos X: la intensidad de la radiación X disminuye a medida que pasan a través de un material; las discontinuidades en las absorciones aparecen cuando la radiación X posee suficiente energía para extraer electrones</p>	
<p>Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XFS): la radiación primaria promueve la salida de electrones atómicos desde los niveles electrónicos internos; a medida que los electrones de niveles más externos caen a los niveles internos vacantes se emite radiación X secundaria.</p>	
<p>Difracción de rayos X: los rayos X sufren difracción en los diferentes planos de un cristal</p>	

<p>Espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA): los rayos X primarios inducen la salida de electrones atómicos desde los niveles electrónicos internos y se determina la energía de los electrones emitidos.</p>	
<p>Espectroscopía de emisión Auger (AES): la excitación con un haz de electrones primarios induce la salida de electrones atómicos desde niveles electrónicos internos; cuando los electrones caen en los niveles internos vacantes, por un proceso no radiatorio, el exceso de energía induce la salida de electrones desde niveles mas externos (electrones Auger)</p>	

6.1.1. Emisión de rayos X por bombardeo con un haz de electrones

Cuando un conjunto de átomos son bombardeados por un haz de electrones de elevada energía se producen rayos X. Al igual que los emisores del ultravioleta y visible, los rayos X liberados producen un espectro continuo y otro discontinuo (de líneas); ambos tipos tienen interés en análisis. La radiación continua se llama también *radiación blanca* o *Bremsstrahlung* (que significa radiación que proviene de la desaceleración por partículas; esta radiación es generalmente continua).

6.1.1.1. Espectros continuos

En un tubo de rayos X, los electrones producidos en un cátodo caliente son acelerados hacia un ánodo metálico (el *blanco*) por un potencial del orden de los 100 kV; en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X.

En ciertas condiciones, únicamente se obtiene un espectro continuo como el que se muestra en la Figura 6.1; en otras, un espectro de líneas se superpone al continuo (ver Figura 6.2).

El espectro continuo que se muestra en las dos figuras se caracteriza por un límite a longitud de onda corta bien definido (λ_0), que depende del potencial de aceleración V pero es independiente del material del blanco. Así, la λ_0 del espectro producido por un blanco de molibdeno a 35 kV (Figura 6.2) es idéntica a la λ_0 para un blanco de tungsteno al mismo potencial (Figura 6.1).

La radiación continua de una fuente de haz de electrones es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz y los átomos del material del blanco. En cada colisión, el electrón se desacelera y se produce un fotón de energía de rayos X. La energía del fotón será igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Generalmente, los electrones de un haz se desaceleran en una serie de colisiones, y las pérdidas de energía cinética difieren de una colisión a otra.

Por tanto las energías de los fotones de rayos X emitidos varían de modo continuo en un intervalo considerable. La máxima energía del fotón generada corresponde a la desaceleración instantánea del electrón hasta una energía cinética cero en una única colisión.

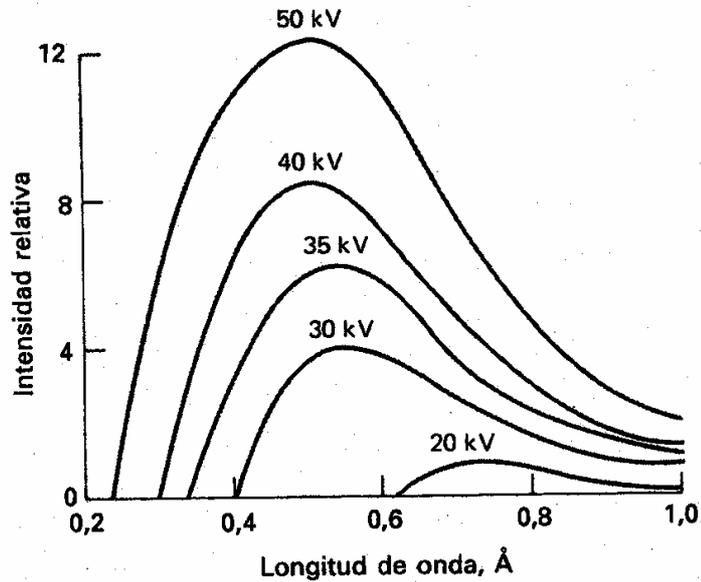


Figura 6.1. Distribución de la radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno.

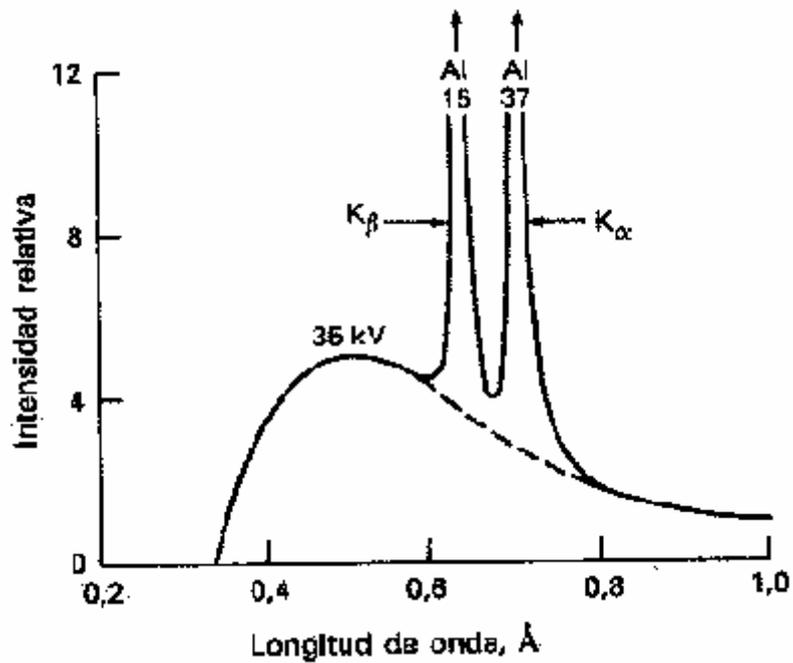


Figura 6.2. Espectro de líneas para un tubo con un blanco de molibdeno.

6.1.1.2. Espectros de líneas características

Tal como se muestra en la Figura 6.2, el bombardeo de un blanco de molibdeno produce líneas de emisión intensas alrededor de 0.63 y 0.71 Å. Además una serie de líneas adicionales sencillas (que no se muestran en la figura 6.2) aparece en el intervalo de longitudes de onda más largo entre 4 y 6 Å.

El comportamiento del molibdeno como emisor es típico de todos los elementos que tienen números atómicos superiores a 23; esto es, los espectros de líneas de rayos X consisten en dos series de líneas. El grupo de longitud de onda más corta se llama serie K y el otro serie L. Los elementos con números atómicos inferiores a 23 dan sólo la serie K. La Tabla 6.1 muestra datos de longitud de onda para los espectros de emisión de algunos elementos.

Tabla 6.1. Longitudes de onda en angstroms de las líneas de emisión más intensas de algunos elementos típicos.

Elemento	Número atómico	Serie K		Serie L	
		α_1	β_1	α_2	β_2
Na	11	11.909	11.617		
K	19	3.742	3.454		
Cr	24	2.290	2.085	21.714	21.323
Rb	37	0.926	0.829	7.318	7.075
Cs	55	0.401	0.355	2.892	2.683
W	74	0.209	0.184	1.476	1.282
U	92	0.126	0.111	0.911	0.720

Una segunda característica de los espectros de rayos X es que el potencial de aceleración mínimo necesario para la excitación de las líneas de cada elemento aumenta con el número atómico. De este modo, el espectro de líneas para el molibdeno (número atómico = 42) desaparece si el potencial de excitación es inferior a 20 kV. Tal como se ve en la Figura 6.1, el bombardeo de tungsteno (número atómico 74) no produce líneas en la región de 0.1 a 1.0 Å, incluso a 50 kV. Sin embargo, las líneas K características aparecen a 0.18 y 0.21 Å, si el potencial se aumenta hasta 70 kV.

Existe una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia para una línea dada (K o L) y el número atómico del elemento responsable de la radiación. Esta relación fue descubierta por H. G. S. Moseley en 1914.

Los espectros de líneas de rayos X son el resultado de transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos. Las series K de longitud de onda más corta se producen cuando los electrones de más energía que provienen del cátodo arrancan electrones de los orbitales más cercanos al núcleo del átomo del blanco. La colisión da lugar a la formación de iones excitados, los cuales entonces emiten cuantos de radiación X cuando los electrones de los orbitales externos sufren transiciones hacia el orbital vacío. Como se muestra en la Figura 6.3, las líneas de las series K implican transiciones electrónicas entre niveles de elevada energía y la capa K. Las series de líneas L se producen cuando se pierde un electrón del segundo nivel cuántico principal, como consecuencia de su expulsión por un electrón del cátodo o de la transición de un

electrón L a un nivel K que produce un cuanto de radiación K. Es importante resaltar que la escala de energías de la Figura 6.3 es logarítmica. Así, la diferencia de energía entre los niveles L y K es significativamente mayor que entre los niveles M y L. Por tanto, las líneas K aparecen a longitudes de onda cortas. Es también importante señalar que las diferencias de energía entre las transiciones designadas por α_1 y α_2 al igual que aquellas entre β_1 y β_2 son tan pequeñas que sólo se observa una línea incluso en los espectrómetros de mayor resolución (ver Figura 6.2).

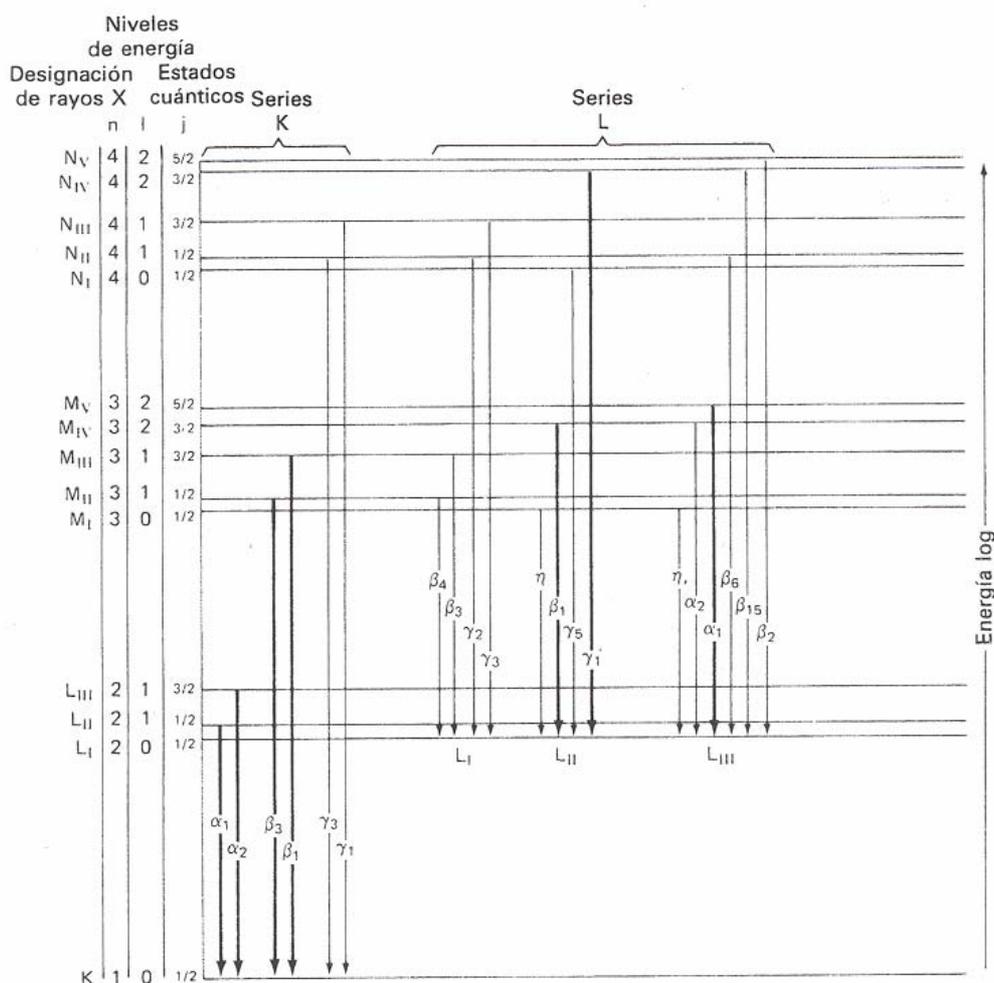


Figura 6.3. Diagrama parcial de niveles de energía que muestra las transiciones comunes que producen radiación X.

El diagrama de niveles de energía de la Figura 6.3 es aplicable a cualquier elemento que tenga electrones suficientes para permitir el número de transiciones que se muestran. Las diferencias de energías entre los niveles aumentan regularmente con el número atómico debido al aumento de carga del núcleo; por esta razón, la radiación de las series K tiene lugar a longitudes de onda más corta para los elementos más pesados (ver Tabla 6.1). El efecto de la carga nuclear se refleja también en el aumento del potencial mínimo requerido para excitar los espectros de estos elementos.

Es importante señalar que para todos los elementos excepto los más ligeros, las longitudes de onda de las líneas de rayos X características son independientes del

estado físico y químico del elemento, ya que la transición responsable de estas líneas implica electrones que no intervienen en el enlace. Así, la posición de las líneas *K* es la misma independientemente de si el blanco es el metal puro, su sulfuro o su óxido.

6.1.2. Absorción de rayos X

Cuando un haz de rayos X se hace pasar a través de una fina película de materia, su intensidad o potencia generalmente disminuye como consecuencia de la absorción y la dispersión. El efecto de la dispersión para todos los elementos excepto los más ligeros es normalmente pequeño, y se puede despreciar en aquellas regiones de longitud de onda donde tiene lugar una absorción apreciable. Como se muestra en la Figura 6.4, el espectro de absorción de un elemento es sencillo y consiste en unos pocos picos de absorción bien definidos. Aquí otra vez, las longitudes de onda de los picos son características del elemento y son independientes en gran parte de su estado químico.

Una peculiaridad de los espectros de absorción de rayos X es la aparición de unas discontinuidades agudas, llamadas *discontinuidades de absorción*, a longitudes de onda ligeramente superiores del máximo de absorción.

El proceso de absorción. La absorción de un fotón de rayos X produce la expulsión de uno de los electrones más internos de un átomo y la consecuente producción de un ion excitado. En este proceso, la energía total $h\nu$ de la radiación se divide entre la energía cinética del electrón (el *fotoelectrón*) y la energía potencial del ion excitado. La probabilidad más alta de absorción tiene lugar cuando la energía del fotón es exactamente igual a la energía necesaria para llevar un electrón justo a la periferia del átomo (es decir, la energía cinética se acerca a cero para el electrón expulsado).

El espectro de absorción para el plomo (Figura 6.4) muestra cuatro picos, apareciendo el primero a 0.14 Å. La energía del fotón correspondiente a esta longitud de onda es igual a la energía requerida justo para expulsar el electrón K de más energía del elemento. A longitudes de onda ligeramente superiores, la energía de la radiación es insuficiente para producir la expulsión de un electrón K y tiene lugar una disminución brusca de la absorción. Por otra parte, a longitudes de onda más cortas, la probabilidad de interacción entre el electrón y la radiación disminuye y se traduce en una disminución suave de la absorción. Así pues, en esta región, la energía cinética del fotoelectrón expulsado aumenta continuamente al disminuir la longitud de onda.

El coeficiente de absorción másico. La ley de Beer es aplicable a los procesos de absorción de rayos X:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \mu_M \rho x$$

donde P es la potencia de la radiación emitida y P_0 la potencia de la radiación incidente, ρ es la densidad de la muestra y μ_M es el coeficiente de absorción másico. Esta manera de escribir la ley de Beer es conveniente porque μ_M es un parámetro independiente de los estados físico y químico del elemento (así, el valor para el bromo será el mismo para el HBr gaseoso que para el bromato de sodio sólido). Se encuentran tablas de

coeficientes de absorción máxicos de los elementos a varias longitudes de ondas en handbooks. Los coeficientes de absorción máxicos son además funciones aditivas de las fracciones en peso de los elementos contenidos en una muestra.

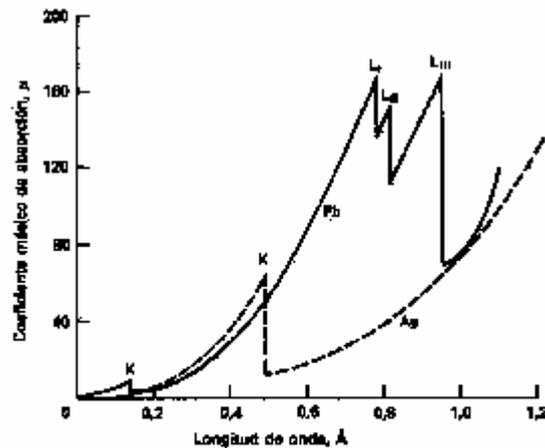


Figura 6.4. Espectros de absorción de rayos X para el plomo y la plata.

6.1.3. Fluorescencia de rayos X

La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que pueden volver a su estado fundamental mediante transiciones que implican a los electrones de los niveles de energía más altos. Así, cuando el plomo absorbe radiación de longitudes de onda más corta que 0,14 Å se produce un ión excitado con una capa vacante K. Después de un breve período, el ion vuelve a su estado fundamental a través de una serie de transiciones electrónicas caracterizadas por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultan de la excitación producida por bombardeo de electrones. Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas fluorescentes son siempre algo mayores que la longitud de onda correspondiente a una discontinuidad de absorción, ya que la absorción requiere la expulsión completa del electrón (ionización), mientras que la emisión implica transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del átomo.

6.1.4. Difracción de rayos X

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión de los rayos. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

La ley de Bragg. Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 6.5). El efecto acumulativo de

esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

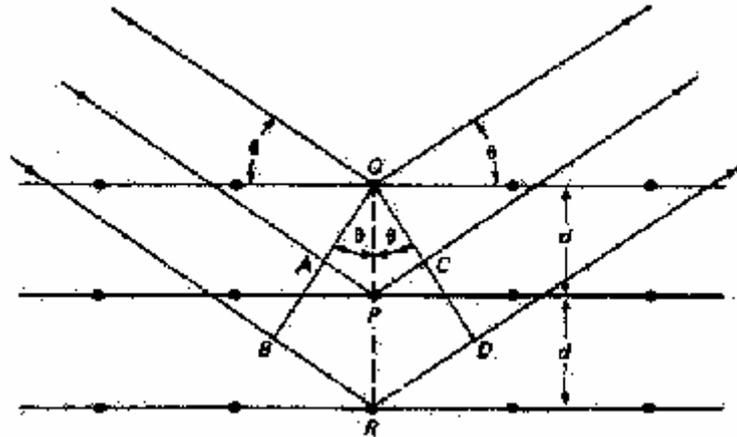


Figura 6.5. Difracción de rayos X por un cristal.

La Figura 6.5 ilustra la ley de Bragg, deducida por W.L. Bragg en 1912 cuando estudiaba la difracción de rayos X por cristales. Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia θ , y la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si se cumple que la distancia $AP + PC = n\lambda$, donde n es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

Se puede observar también que $AP = PC = d \sin\theta$, donde d es la distancia interplanar del cristal. Así pues, las condiciones para una interferencia constructiva del haz con ángulo θ son las que cumplen la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

6.1.5. Emisión de electrones por radiación X.

Un átomo o molécula, cuando es sometido a bombardeo con un haz de rayos X de alta energía, produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Todos aquellos electrones cuyas energías de enlace sean inferiores a la energía contenida en los rayos X de excitación serán desalojados de la muestra. Las energías de enlace de electrones internos, E_b , se pueden calcular con el uso de la siguiente expresión:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi$$

donde E_k , es el valor de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, $h\nu$ es la energía de la radiación X incidente y Φ un factor corrector del entorno electrostático del electrón. Las energías de enlace definen sin ambigüedad a cada átomo específico.

6.1.6. Emisión de electrones Auger

Permite medir los electrones emitidos desde una superficie cuando la emisión es inducida mediante bombardeo electrónico. El primer paso lo constituye la ionización de un nivel atómico interno por un electrón primario. Una vez ionizado el átomo, éste debe relajarse emitiendo un fotón (radiación X) o un electrón (proceso Auger no radiatorio). Una transición Auger KLL significa que un electrón del nivel K experimenta la ionización inicial. Un electrón del nivel L se mueve para llenar la vacante del nivel K y, al mismo tiempo, cede la energía de esa transición (L a K) a otro electrón del nivel L, el cual se convierte en el electrón Auger emitido como emisión electrónica secundaria. Otras emisiones de electrones Auger se originan de transiciones LMM y MNN. La energía del electrón emitido es función única de los niveles energéticos atómicos implicados en la transición Auger, por lo que resultan característicos del átomo del cual proceden. Existe una energía umbral relacionada con la energía de la transición, y el utilizar una energía primaria cinco o seis veces superior a la energía Auger permite alcanzar el máximo en la sensibilidad de esa transición particular. Todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, producen picos Auger. La mayoría de los elementos presentan más de un pico Auger intenso, de modo que el registro del espectro de las energías de los electrones Auger liberados desde cualquier superficie permite realizar un análisis químico.

6.2. COMPONENTES DE LOS INSTRUMENTOS

Los instrumentos que se utilizan en las aplicaciones analíticas que utilizan rayos X contienen componentes similares a los utilizados en medidas espectroscópicas ópticas; una fuente, un dispositivo para seleccionar la longitud de onda, un soporte para la muestra un detector de radiación, un procesador de la señal y un dispositivo de lectura. Estos componentes difieren considerablemente de los ópticos pero sus funciones son las mismas así como la manera como se combinan para formar un instrumento.

6.2.1. Fuentes: El tubo de rayos X

En determinadas aplicaciones han sido usadas diversas sustancias radioactivas como fuente de rayos X pero la más usual para el trabajo analítico es el tubo de rayos X. En la Figura 6.6 se muestra esquemáticamente un diseño de este tipo de fuentes. Se trata de un tubo a alto vacío en el que se monta un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo sólido. El ánodo normalmente consiste en un bloque pesado de cobre con un blanco de metal dispuesto sobre o empotrado en la superficie del cobre. Los materiales del blanco incluyen metales como el tungsteno, el cromo, el cobre, el molibdeno, el rodio, la plata, el hierro y el cobalto. Para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco se utilizan circuitos separados. El circuito de calentamiento permite controlar la intensidad de los rayos X emitidos, mientras que el potencial de aceleración determina su energía o longitud de onda.

La producción de rayos X por bombardeo de electrones es un proceso muy poco eficaz: menos del 1% de la potencia eléctrica se convierte en potencia radiante, mientras que el resto se degrada a calor que debe ser disipado por equipos de refrigeración. El haz de radiación X pasa a través de una ventana de berilio o de un vidrio especial.

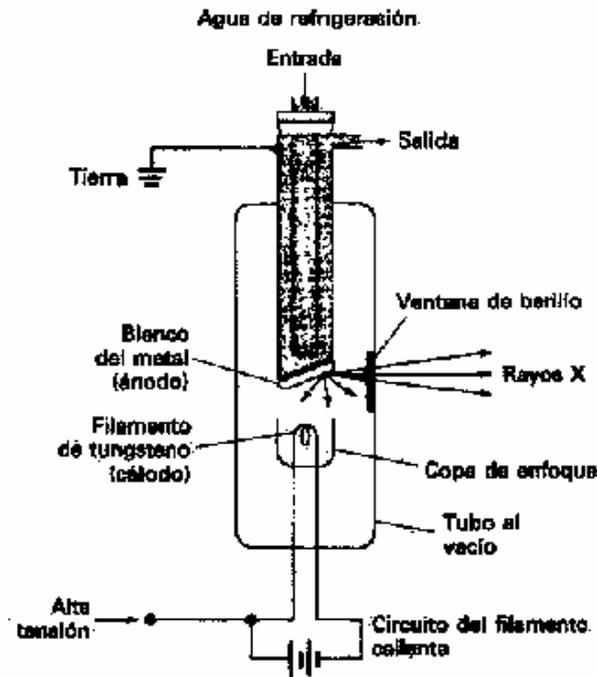


Figura 6.6. Esquema de un tubo de rayos X.

6.2.2 Filtros

En muchas aplicaciones, es deseable utilizar un haz de rayos X con un intervalo de longitudes de onda restringido. Para este propósito, se utilizan tanto filtros como monocromadores. La Figura 6.7 ilustra una técnica usual para producir un haz monocromático utilizando un filtro. La línea K_{β} y la mayoría de la radiación continua de la emisión de un blanco de molibdeno se elimina con un filtro de zirconio de aproximadamente 0.01 cm de grosor. Se han desarrollado otras combinaciones blanco-filtro para aislar diferentes líneas del elemento del blanco; sin embargo, el número de combinaciones es limitado.

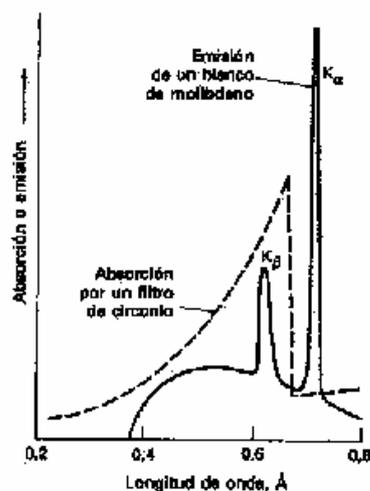


Figura 6.7. Utilización de un filtro para producir radiación monocromática.

6.2.3 Monocromadores

La Figura 6.8 muestra los componentes esenciales de un espectrómetro de rayos X. El monocromador consiste en un par de colimadores y en un elemento dispersante. Los colimadores normalmente consisten en una serie de placas o tubos de metal poco espaciados que absorben todos los haces de radiación excepto los paralelos. Por otra parte, el elemento dispersante es un cristal simple montado sobre un goniómetro o sobre una placa rotatoria que permite la variación y determinación precisa del ángulo θ entre la cara del cristal y el haz incidente colimado. A partir la ecuación de Braggs es evidente que a cualquier ángulo elegido con el goniómetro, sólo se difractan unas pocas longitudes de onda. Para obtener un espectro, es necesario que cuando el cristal rota un ángulo θ el detector se mueva simultáneamente un ángulo 2θ . Para ello, el colimador de la salida del haz y el detector deben estar montados en una segunda placa que gire a una velocidad el doble de la primera.

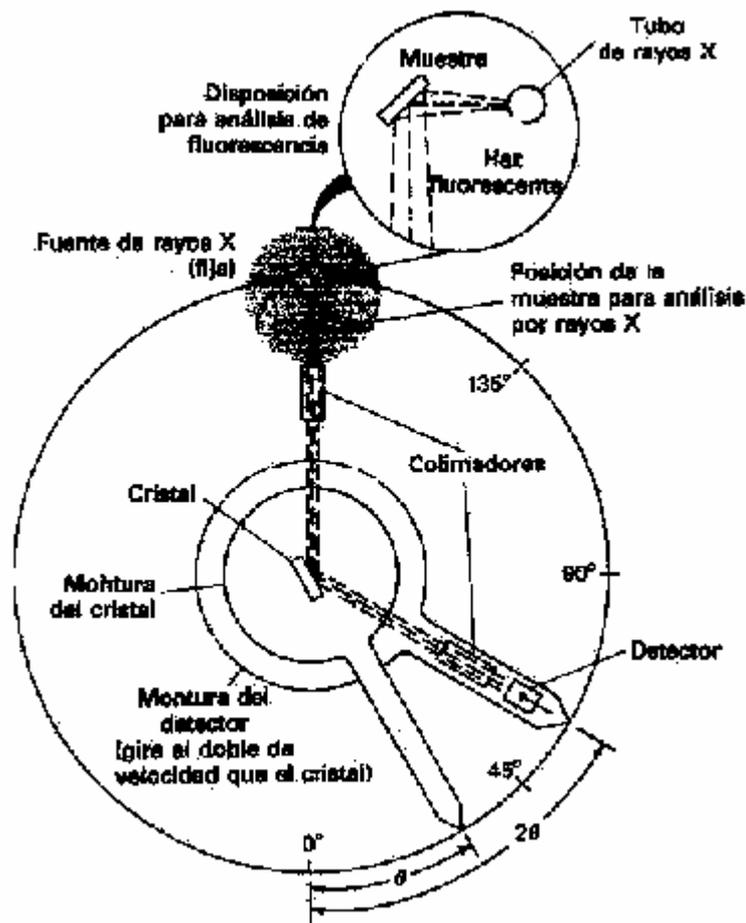


Figura 6.8. Un detector y un monocromador de rayos X.

Puesto que la atmósfera absorbe las longitudes de onda más largas de los rayos X, es necesario trabajar en un flujo continuo de helio o haciendo vacío. Además, en un monocromador equipado con un cristal plano la pérdida de intensidad es alta, ya que el 99% de la radiación es suficientemente divergente como para ser absorbida en los colimadores. Se puede obtener un aumento de las intensidades utilizando una superficie

de cristal curvada que permita no sólo difractar sino también enfocar el haz divergente desde la fuente hacia la salida del colimador.

Las líneas de rayos X más importante analíticamente están en la región entre 0.1 y 10 Å aproximadamente. Sin embargo, ningún cristal simple dispersa satisfactoriamente la radiación en todo este intervalo. Consecuentemente, el monocromador debe tener al menos dos cristales intercambiables. El intervalo de longitud de onda útil de un cristal se determina por la distancia entre los planos del mismo d y los problemas asociados con la detección de la radiación cuando 2θ se acerca a 0° o 180° . Para $2\theta < 10^\circ$, la cantidad de radiación policromática dispersada por la superficie es prohibitivamente elevada, mientras que para $2\theta > 160^\circ$, la localización de la fuente impide la colocación del detector a este ángulo. El valor d debe ser lo suficientemente pequeño para permitir que el valor del ángulo 2θ sea mayor que aproximadamente 8° , aun cuando se utilice la longitud de onda más corta; de otra manera se requerirán cristales analizadores excesivamente grandes para impedir que el haz incidente alcance al detector. Un espaciamiento d pequeño también es favorable para producir mayor dispersión ($\delta\theta / \delta\lambda$) en los espectros, como se puede ver al diferenciar la ecuación de Bragg. Por otra parte, los valores pequeños de d imponen un límite superior al intervalo de longitudes de onda que pueden analizarse, ya que cuando $\lambda = 2d$ el ángulo 2θ alcanza 180° . En consecuencia, para longitudes de onda mayores se deben seleccionar cristales analizadores con mayor espaciamiento d .

Los cristales de difracción típicos son los siguientes:

Cristal	Espaciado de la red Angstroms	Intervalo de longitudes de onda (Angstroms)	
		máximo	mínimo
Topacio	1.356	2.67	0.24
LiF	2.014	3.97	0.35
NaCl	2.820	5.55	0.49
EDDT (δ -tartrato de etilendiamina)	4.404	8.67	0.77
ADP (Dihidrogeno fosfato de amonio)	5.325	10.5	0.93

6.2.4. Detectores de rayos X

6.2.4.1. Detectores de gas

Cuando la radiación X pasa a través de un gas inerte como el argón, xenón o criptón, tienen lugar interacciones que producen un gran número de iones positivos y de electrones (pares iónicos) por cada fotón de rayos X.

En la Figura 6.9 se muestra esquemáticamente un detector de gas típico. Cada fotón de rayos X puede interactuar con un átomo de argón, causando la pérdida de uno de sus electrones externos. Este fotoelectrón tiene una elevada energía cinética, y pierde el exceso ionizando algunos de los cientos de átomos adicionales de gas. Bajo la influencia de un potencial aplicado, los electrones móviles migran hacia el ánodo central mientras que los cationes que se mueven más despacio son atraídos hacia el cátodo cilíndrico de metal. El efecto del potencial aplicado sobre el número de electrones que alcanza el ánodo de un detector por cada fotón que entra difiere según la región característica en que se encuentra. En la Figura 6.10 se representa las diferentes

zonas de amplificación gaseosa, que se corresponden con diferentes tipos de detectores rellenos de gas.

De ellos el contador proporcional es el que se utiliza en espectrometría de rayos X ya que tiene alta sensibilidad, son útiles para contar con rapidez extremadamente alta (50000-200000 cuentas/s) y es posible utilizar la discriminación por amplitud de pulsos ya que el número de electrones por impulso (la altura del impulso) producido depende directamente de la energía (y por tanto de la frecuencia) de la radiación. La vida de este contador prácticamente es ilimitada ya que el gas de llenado se cambia continuamente.

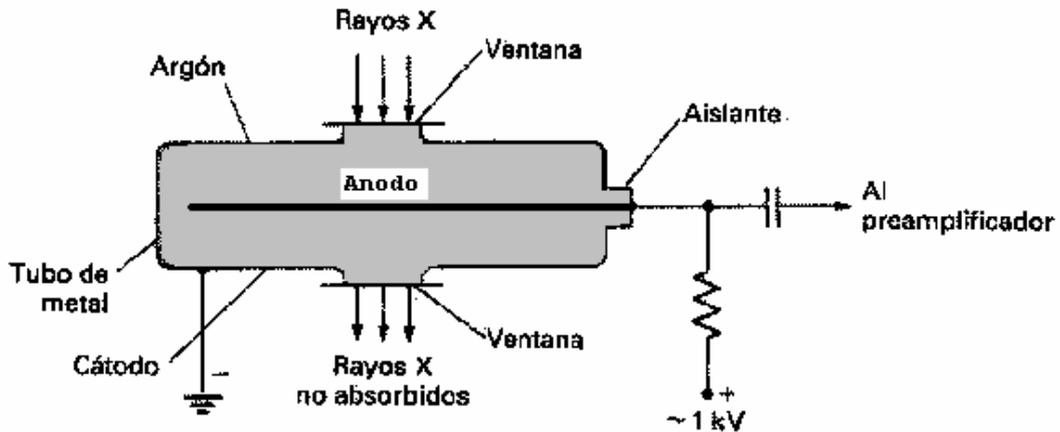


Figura 6.9. Sección transversal de un detector de gas.

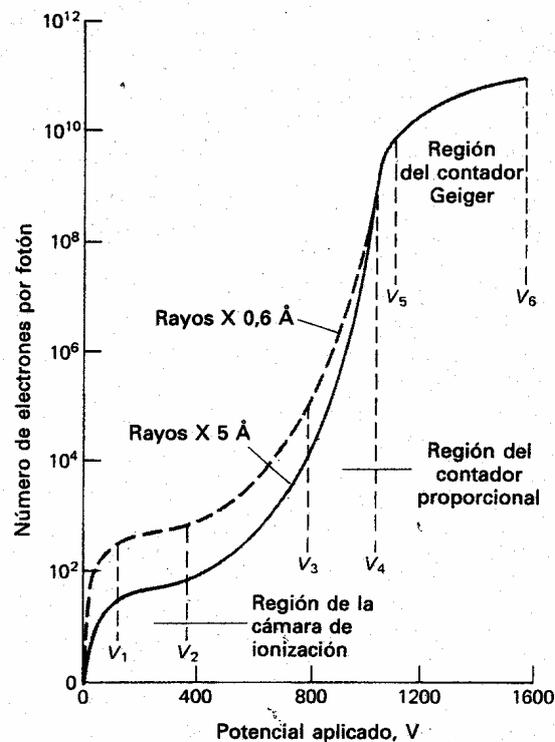


Figura 6.10. Amplificación gaseosa para varios tipos de detectores rellenos de gas.

6.2.4.2. Contadores de centelleo

Los centelleadores son productos químicos que se utilizan para convertir la energía radiante en luz. El contador de centelleo moderno más ampliamente utilizado consiste en un cristal de ioduro de sodio activado por la introducción de aproximadamente un 0.2% de ioduro de talio. El cristal suele tener forma de cilindro de unos 7.5 o 10 cm en cada dirección; una de las superficies planas está orientada al cátodo de un tubo fotomultiplicador. Cuando la radiación incidente atraviesa el cristal, su energía desaparece en el centelleador; esta energía se emite posteriormente en forma de fotones de radiación fluorescente. Varios miles de fotones con una longitud de onda de aproximadamente 400 nm se producen por cada partícula primaria o fotón en un tiempo de 0.25 μs (el tiempo muerto). El tiempo muerto de un contador de centelleo es significativamente menor que el de un contador de gas.

Los destellos de luz producidos en un cristal centelleador se transmiten al fotocátodo de un tubo fotomultiplicador y son a su vez convertidos en impulsos eléctricos que se pueden amplificar y contar. Una característica importante de los centelleadores es que el número de fotones producidos es aproximadamente proporcional a la energía de la radiación incidente. Así pues, se puede utilizar este contador con discriminación por amplitud de impulsos.

Además de los cristales de ioduro de sodio, se han utilizado un cierto número de centelleadores orgánicos como el estilbena, el antraceno y el terfelino, con tiempos muertos de 0.01 y 0.1 μs en forma cristalina. También se han desarrollado centelleadores orgánicos líquidos que presentan menos autoabsorción de la radiación que los sólidos.

6.2.4.3. Detectores de semiconductor

Estos dispositivos se llaman a veces detectores de silicio dopados con litio Si(Li), o detectores de germanio dopados con litio Ge(Li). La Figura 6.11 muestra un tipo de detector dopado con litio que se monta sobre una oblea de silicio cristalino. En el cristal existen tres capas, una capa semiconductor tipo *p* que orienta la fuente de rayos X, una zona central intrínseca, y una capa tipo *n*. La superficie más externa de la capa tipo *p* se recubre con una capa de oro que permite la conexión eléctrica; a menudo, se cubre también con una ventana fina de berilio transparente a los rayos X. La señal de salida se toma en una capa de aluminio que recubre el silicio tipo *n*; esta salida es dirigida a un preamplificador con un factor de amplificación de alrededor de 10. El preamplificador es frecuentemente un transistor de efecto de campo que se monta como una parte integral del detector.

La capa intrínseca de un detector de silicio funciona de un modo análogo al argón de un detector de gas. Inicialmente, la absorción de un fotón da lugar a la formación de un fotoelectrón muy energético, el cual pierde su energía cinética por la excitación de varios miles de electrones del silicio a una banda de conducción, con lo cual aumenta de manera importante la conductividad. Cuando se aplica un potencial al cristal, la absorción de cada fotón produce un impulso de corriente. El tamaño del pulso es directamente proporcional a la energía de los fotones absorbidos, pero no es necesaria una amplificación secundaria de la señal. En la Figura 6.11 se muestra que el detector y

el preamplificador de un detector dopado de litio se deben termostatar a 77K para reducir el ruido eléctrico a un nivel tolerable.

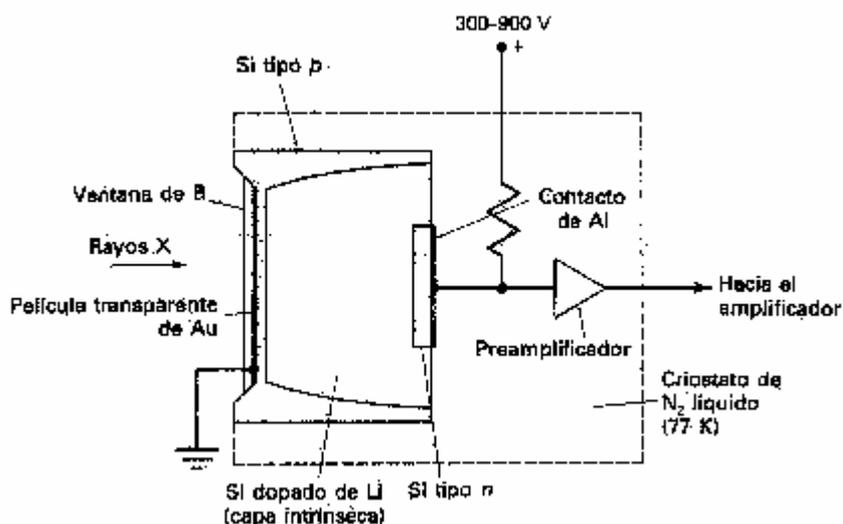


Figura 6.11. Sección vertical de un detector de silicio dopado de litio para rayos X y radiación radiactiva.

6.3. MÉTODOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

A pesar de que es factible excitar un espectro de emisión de rayos X situando la muestra en el área del blanco de un tubo de rayos X, la incomodidad de esta técnica suele disuadir de su aplicación. En cambio, la excitación se produce normalmente por irradiación de la muestra con el haz de un tubo de rayos X o una fuente radiactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra son excitados por absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Este método se denomina método de fluorescencia o emisión de rayos X. La fluorescencia de rayos X es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la identificación cualitativa de elementos de número atómico mayor que el oxígeno ($Z = 8$); además, también se suele utilizar para análisis elemental semicuantitativo o cuantitativo.

6.3.1. Instrumentos

Diversas combinaciones de los componentes de los instrumentos tratados en la sección previa conducen a varios modelos de instrumentos fluorescentes de rayos X. Los tipos básicos son los dispersivos de longitud de onda y los dispersivos de energía.

6.3.1.1. Instrumentos dispersivos de longitudes de onda

Este tipo de instrumento siempre utiliza tubos como fuente debido a las grandes pérdidas de energía sufridas cuando el haz de rayos X es colimado y dispersado dando sus longitudes de onda componentes. Los instrumentos dispersivos de longitudes de onda son de dos tipos, de un solo canal o secuencial, y multicanal o simultáneo.

En la Figura 6.12 se muestra la configuración de un espectrómetro de fluorescencia dispersivo en longitud de onda. La muestra se irradia con un haz primario de rayos X sin filtra, lo que ocasiona que los elementos de la muestra emitan sus líneas de fluorescencia características. Una parte de la radiación dispersa es colimada mediante la rendija de entrada del goniómetro y dirigida hacia el plano superficial del cristal analizador. Las radiaciones de líneas, reflejadas de acuerdo con la condición de Bragg, pasan a través de un colimador auxiliar (rendija de salida) y llegan al detector en donde los cuantos de energía de rayos X son convertidos en impulsos eléctricos o en cuentas.

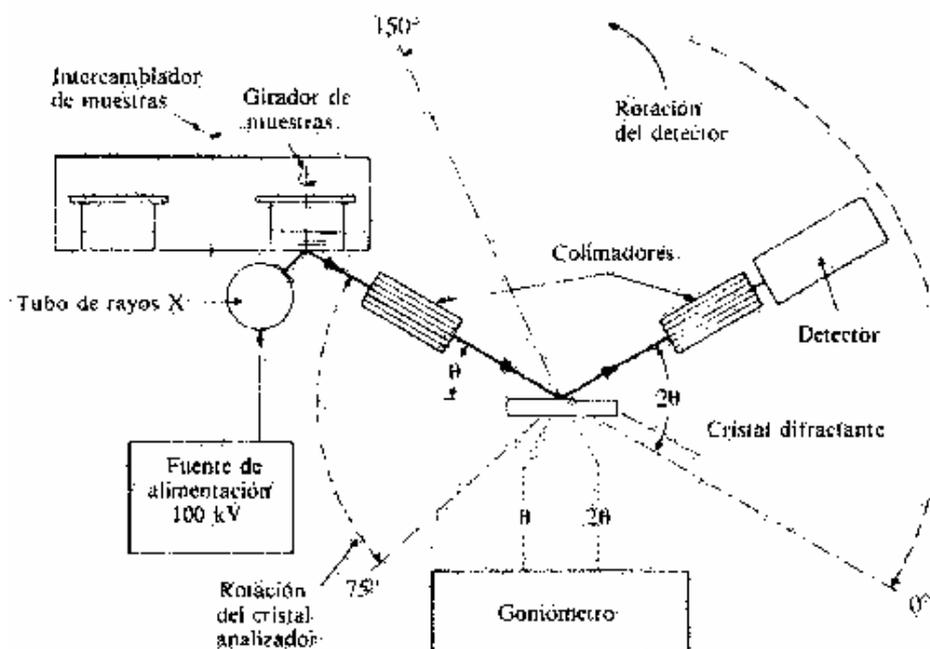


Figura 6.12. Configuración de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con cristal plano.

6.3.1.2. Instrumentos dispersivos de energías

Para algunas muestras que contienen muy pocos elementos y sus líneas de rayos X se encuentran muy separadas en longitud de onda se puede eliminar el cristal analizador y utilizar en su lugar detectores dispersivos de energía con discriminadores de amplitud de impulsos. Este tipo de instrumento consta de una fuente policromática (que puede ser un tubo de rayos X o un material radiactivo), un soporte para la muestra, un detector semiconductor, y diversos componentes electrónicos necesarios para discriminar la energía. En la Figura 6.13 se muestra un esquema de un aparato de esta clase.

Una ventaja de estos sistemas es la simplicidad y la ausencia de partes móviles en los componentes de excitación y detección del espectrómetro. Además, la ausencia de colimadores y del cristal difractor así como la proximidad del detector y la muestra da lugar a un aumento de la energía que llega al detector. Debido a esto se permite el uso de fuentes débiles tales como los materiales radiactivos o tubos de rayos X de baja potencia. Sin embargo, estos equipos cuestan cuatro o cinco veces más que un sistema dispersivo de longitudes de onda.

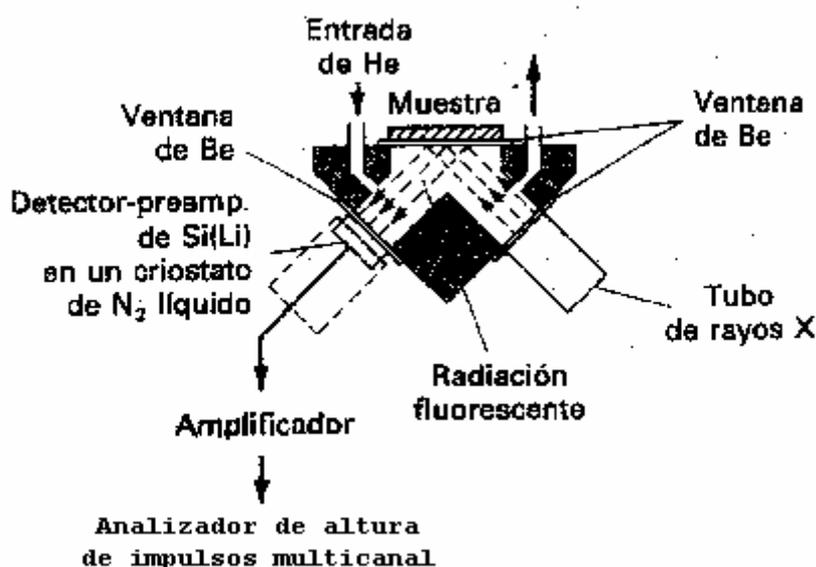


Figura 6.13. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X dispersivo de energías.

En un instrumento multicanal dispersivo de energías, todas las líneas de rayos X emitidas se miden simultáneamente. Además, la sensibilidad es mayor y hay una mejora de la relación señal-ruido. Sin embargo, la principal desventaja frente a los espectrómetros de cristal es su baja resolución a longitudes de onda más largas que aproximadamente 1 \AA .

6.3.2. Aplicaciones cualitativas y semicuantitativas

Como se ha dicho anteriormente la fluorescencia de rayos X permite determinar los ELEMENTOS químicos (de número atómico mayor que el del oxígeno) de una muestra. El análisis por fluorescencia de rayos X es aplicable tanto a sólidos como a líquidos. Las muestras pulverizadas se convierten en pastillas con el uso de una prensa o en soluciones sólidas mediante fusión con borax. También es posible manejarlas como líquidos. En este caso su profundidad debe ser lo suficientemente grande para que el haz de rayos X primarios no la atravesase, lo cual corresponde a cerca de 5 mm para soluciones acuosas. El disolvente no debe contener átomos pesados, por lo que el ácido nítrico y el agua son mejores disolventes que el sulfúrico o el clorhídrico.

La Figura 6.14 ilustra una aplicación cualitativa del método de fluorescencia de rayos X. en este caso se ha utilizado un instrumento dispersivo de longitud de onda, por lo que la abscisa se representa a menudo en términos del ángulo 2θ (que se puede convertir a longitud de onda si se conoce el espaciado del cristal del monocromador). La identificación de los picos se completa por referencia a tablas de líneas de emisión de los elementos.

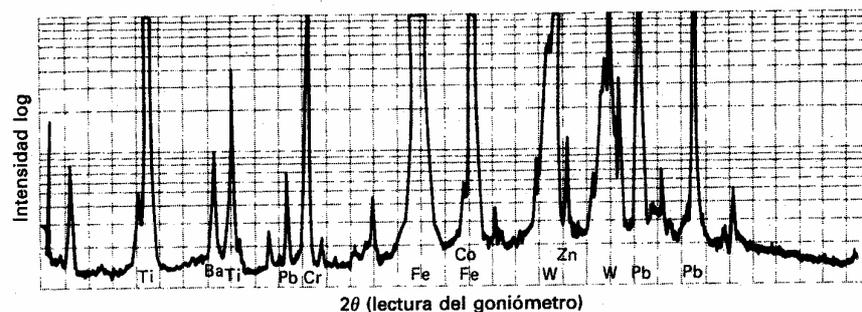


Figura 6.14. Espectro de fluorescencia de rayos X con un espectrómetro dispersivo de longitudes de onda.

La Figura 6.15 es un espectro obtenido con un instrumento dispersivo de energías. En este caso, la abscisa suele estar calibrada en número de canales o energías en keV. Cada punto representa las cuentas recogidas para cada uno de los canales.

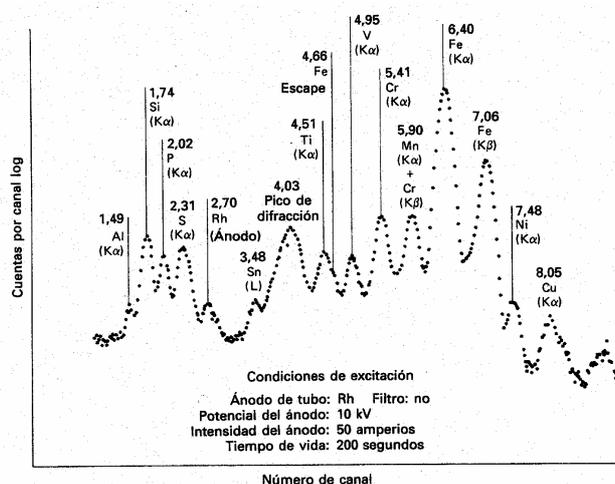


Figura 6.15. Espectro con un instrumento dispersivo de energías.

Toda esta información cualitativa se puede convertir en datos semicuantitativos midiendo las alturas de los picos. Así, se puede obtener una estimación aproximada de la concentración con la siguiente relación: $P_x = P_s W_x$ donde P_x es la intensidad relativa de la línea medida en términos de cuentas en un período fijado, W_x es la fracción en peso del elemento en la muestra, y P_s es la intensidad relativa de la línea que se observaría si la muestra estuviera constituida únicamente por dicho elemento. P_s se determina con una muestra del elemento puro o con una muestra estándar de composición conocida. Sin embargo, cabe señalar que este procedimiento lleva implícita la suposición de que la emisión de las especies de interés no está afectada por la presencia de otros elementos en la muestra, lo cual no está justificado.

6.3.3. Aplicaciones cuantitativas

Los instrumentos modernos de fluorescencia pueden proporcionar análisis cuantitativos de mayor precisión que métodos por vía húmeda; sin embargo, para alcanzar este nivel de precisión es necesario disponer de estándares de calibrado que se aproximen lo más posible a las muestras tanto en composición química como física o bien de métodos adecuados para considerar los efectos de matriz. Por otra parte, es difícil detectar un elemento que se halle presente en menos de una parte en 10000. A fin de evitar la

absorción del aire de elementos cuyo número atómico es inferior a 21, la presión de operación debe ser de 0.1 torr o inferior; de esta manera, el método se ha hecho extensivo hasta el boro. En términos absolutos, el límite mínimo de aplicación de la fluorescencia de rayos X es alrededor de 10^{-8} g.

6.3.3.1 Efectos de matriz

Los rayos X producidos en un proceso de fluorescencia se generan no sólo a partir de la superficie sino también por debajo de la misma. Así, una parte del haz incidente y del haz fluorescente resultante atraviesa un cierto grosor en el que puede tener lugar absorción y dispersión. El grado de atenuación depende del coeficiente de absorción másico del medio, el cual se determina a partir de los coeficientes de todos los elementos de la muestra. Por tanto, la intensidad neta de una línea que llega al detector depende del elemento que la produce así como de la concentración y los coeficientes de absorción másicos de los elementos de la matriz. Los efectos de absorción por la matriz pueden hacer que los resultados calculados sean mayores o menores de los reales.

Un segundo efecto de la matriz, el efecto de intensificación, da lugar a resultados mayores de lo esperado. Se produce cuando la muestra contiene un elemento cuyo espectro de emisión característico se excita por el haz incidente y este espectro a su vez produce una excitación secundaria de la línea analítica.

6.3.3.2 Calibrado frente a estándares

En este caso, la relación entre la intensidad de la línea analítica y la concentración se determina empíricamente con un grupo de estándares que se aproximen lo más posible a la composición global de la muestra, realizando la suposición de que los efectos de absorción e intensificación son idénticos para ambos.

6.3.3.3 Utilización de estándares internos

Se introduce tanto en las muestras como en los estándares de calibrado un elemento en concentración conocida y fija que está ausente en la muestra original. La relación de intensidades entre el elemento a determinar y el estándar interno se usa como parámetro analítico, realizando la suposición de que los efectos de absorción e intensificación son los mismos para las dos líneas y que la utilización de las relaciones de intensidades compensa estos efectos.

6.3.3.4 Dilución de la muestra

Tanto la muestra como los estándares se diluyen con una sustancia que absorbe débilmente los rayos X (es decir, una sustancia que contiene elementos con bajo número atómico). Cuando se utiliza un exceso de diluyente, los efectos de matriz llegan a ser prácticamente constantes para los estándares y las muestras diluidas, y se alcanza una compensación adecuada. Ejemplos de estos diluyentes incluyen el agua, disolventes orgánicos con solo C, H, N y O. almidón, carbonato de litio y ácido bórico.

La figura 6.16 muestra los resultados obtenidos para una muestra de cemento con un equipo de la Universidad de Alicante. Los resultados cuantitativos han sido obtenidos usando los estándares del equipo.

Figura 6.16. Resultados de los análisis de una muestra de cemento mediante fluorescencia de rayos X

2000-12-22

UNIVERSIDAD DE ALICANTE - SERVICIOS TECNICOS DE INVESTIGACION

\uq4\JOB\JOB.574 2000-12-07
Sample ident = CEM C 32-5
Remark =
 1480 ScMo 80kV LiF220 Ge111 TLAP
 \uq4\ASC\Kdata.asc 1999-11-15 ..\ChData.asc 1999-11-16
 Calculated as : Oxides Matrix (Shape & ImpFc): 4 Ca..
 X-ray path = Vacuum Film type = No supporting film
 Case number = 0 Known Mass, Area, Rest, Dilution
 Eff.Diam. = 24.0 mm Eff.Area = 452.2 mm2
 KnownConc = 0.60 % H2O
 Rest = 8.50 % CO2 Viewed Mass = 3600.000 mg
 Dil/Sample = 0 Sample Height = 5.00 mm

< means that the concentration is < 20 mg/kg
 <2e means wt% < 2 StdErr. A + or & means: Part of 100% sum

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe..F	0.87	0.31	29+CuO	0.0076	0.0014	52 TeO2	<	
11+Na2O	0.161	0.017	30+ZnO	0.0189	0.0017	53 I	<	
12+MgO	2.11	0.07	31 Ga2O3	<		55+Cs2O	0.0057	0.0021
13+Al2O3	4.50	0.22	32 GeO2	<		56+BaO	0.0552	0.0046
14+SiO2	17.01	0.41	33+As2O3	0.0041	0.0013	SumLa..Lu	0.193	0.051
15 P	<		34 SeO2	<		72 HfO2	<	
15+P2O5	0.154	0.011	35 Br	<		73 Ta2O5	<	
16+SO3	5.77	0.25	37+Rb2O	0.0044	0.0004	74+WO3	0.0050	0.0018
16 S	<		38+SrO	0.0848	0.0068	75 Re2O7	<	
17+Cl	0.0534	0.0024	39+Y2O3	<		76 OsO4	<	
18 Ar	<		40+ZrO2	0.0180	0.0017	77 IrO2	<	
19+K2O	1.10	0.02	41 Nb2O5	<		78 PtO2	<	
20+CaO	55.56	0.17	42+MoO3	0.0051	0.0008	79 Au	<	
21 Sc2O3	<		44 RuO4	<		80 HgO	<	
22+TiO2	0.310	0.020	45 Rh2O3	<		81 Tl2O3	<	
23+V2O5	0.0350	0.0030	46 PdO	<		82+PbO	0.0060	0.0005
24+Cr2O3	0.0384	0.0023	47 Ag2O	<		83 Bi2O3	<	
25+MnO	0.104	0.002	48 CdO	<		90 ThO2	<	
26+Fe2O3	2.71	0.17	49 In2O3	<		92 U3O8	<	
27 Co3O4	<		50 SnO2	<		94 PuO2	<	
28+NiO	0.0062	0.0007	51 Sb2O3	<		95 Am2O3	<	
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
SumBe..F	0.87	0.31	44 RuO4	<		57+La2O3	0.160	0.012
4 BeO			45 Rh2O3	<		58+CeO2	0.0163	0.0059
5 B2O3			46 PdO	<		59 Pr6O11	<	
6 CO2			47 Ag2O	<		60+Nd2O3	0.0123	0.0040
7 N			75 Re2O7	<		62 Sm2O3	<	
8 O			76 OsO4	<		63 Eu2O3	<	
9+F	0.87	0.31	77 IrO2	<		64 Gd2O3	<	
			78 PtO2	<		65 Tb4O7	<	
			79 Au	<		66 Dy2O3	<	
						67 Ho2O3	<	
						68 Er2O3	<2e	0.0021
						69 Tm2O3	<	
						70 Yb2O3	<	
						71 Lu2O3	<	

KnownConc= 0.60 H2O REST= 8.50 CO2 D/S= 0
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 99.4 %

6.4. MÉTODOS DE ABSORCIÓN DE RAYOS X

El uso de la absorción de rayos X está limitado en comparación con los otros métodos, ya que las técnicas son incómodas y lentas. En este método, la atenuación de una banda o línea de radiación X sirve como parámetro analítico. La selección de la longitud de onda se hace con un monocromador o con filtros, o bien se puede utilizar la radiación monocromática de una fuente radiactiva. No existe efecto de matriz lo cual, en algunos casos, constituye una ventaja del método de absorción sobre el método de análisis de fluorescencia de rayos X.

Debido a la anchura de los picos de absorción, estos métodos son útiles sólo cuando se determina un único elemento con un número atómico alto en una matriz que consta sólo de elementos ligeros.

6.5. MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X ha proporcionado la mayor parte de los conocimientos sobre la ordenación y el espaciado de los átomos en los materiales cristalinos. También proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa y cuantitativa de COMPUESTOS cristalinos.

El método de polvo cristalino es el único que es capaz de suministrar información sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. Está basado en el hecho de que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción.

Si el haz de rayos X es monocromático y la muestra es un monocristal, sólo existirá un número limitado de ángulos en los que pueda ocurrir una difracción del haz. Los ángulos experimentales se determinan considerando la longitud de onda de los rayos X así como el espaciado entre los diferentes planos del cristal. En el método del cristal rotatorio, la radiación X monocromática incide sobre un cristal único el cual es sometido a una rotación en uno de sus ejes, y se registran los haces reflejados. En el método de polvo, el monocristal se sustituye por una gran cantidad de cristales muy pequeños orientados aleatoriamente.

6.5.1. Identificación de compuestos cristalinos

Preparación de la muestra. Para los estudios de difracción en polvo, la muestra cristalina se muela hasta obtener un polvo fino homogéneo, de manera que los pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles. De esta manera, un número significativo estará orientado de tal manera que cumplirá la condición de Bragg para la reflexión. La muestra se coloca directamente en el haz (teniendo precaución de no dar una ordenación preferente a los cristales) o alternativamente se puede mezclar con un soporte adecuado no cristalino y moldearla dándole una forma adecuada.

Difractómetros automáticos. Las figuras de difracción se obtienen normalmente con instrumentos automatizados similares en diseño al que se muestra en la Figura 6.8. En este caso, la fuente es un tubo de rayos X que contiene los filtros adecuados, pero la muestra pulverizada reemplaza al cristal único en la montura. En ocasiones, el soporte de la muestra puede rotar con el objeto de aumentar las posibilidades de orientación de los cristales.

La figura de difracción se obtiene en un barrido automático de la misma manera que para un espectro de emisión o de absorción. Se debe notar que a medida que la muestra gira en el otro plano para barrer los diferentes ángulos θ , el detector debe girar dos veces más rápido a fin de mantener el ángulo 2θ con relación al haz irradiante. Los instrumentos de este tipo ofrecen la ventaja de una elevada precisión de las medidas de intensidad, el tratamiento y reducción automatizada de los datos y la generación del informe.

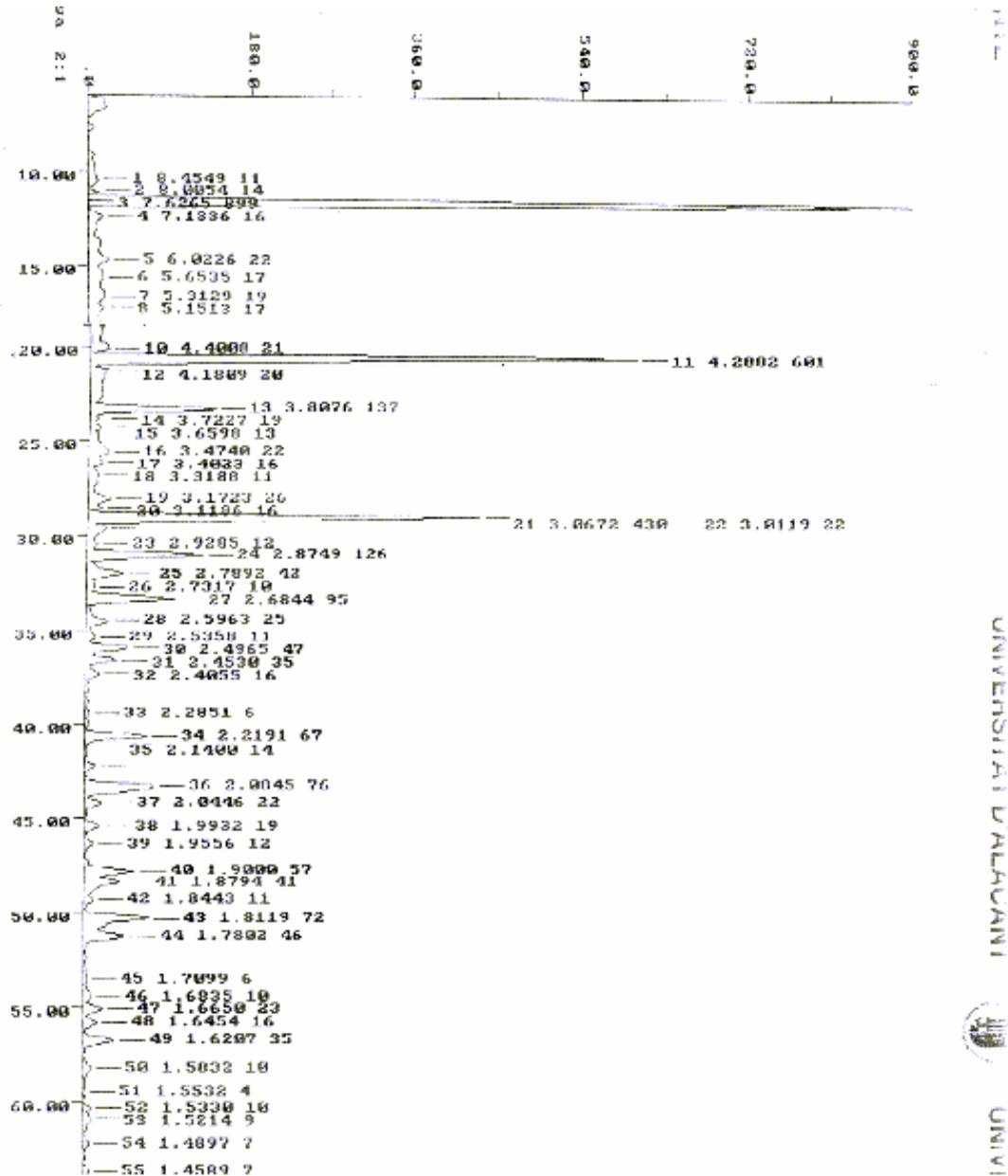


Figura 6.17. Difractograma de una muestra de yeso

6.5.2. Interpretación de las figuras de difracción

La identificación de especies a partir de su figura de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y de sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina con el aparato y de él el espaciado d entre un grupo particular de planos. Esta distancia d se calcula fácilmente para una longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido con la ayuda de la ecuación de Bragg. Las intensidades de línea dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos. En la figura 6.17 se muestra un difractograma.

Si se desea únicamente identificar una muestra pulverizada, puede compararse su patrón de difracción con los diagramas de sustancias conocidas hasta obtener el mejor ajuste. Es posible comparar los valores d calculados a partir del diagrama de difracción de la muestra con los valores de sustancias conocidas que se encuentren almacenados en tarjetas, microfichas, discos de ordenador o en formato de libro con las imágenes de las tarjetas del archivo de datos de rayos X para muestras en polvo como se muestra en la figura 6.18. Para las sustancias listadas se dispone de un índice de acceso. El sistema de catalogación más utilizado para clasificar las diferentes sustancias lista las tres reflexiones más intensas como forma primaria de clasificación. La figura 6.19 muestra un ejemplo.

33-0311		Wavelength= 1.540598 *									
CaSO ₄ ·2H ₂ O		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Calcium Sulfate Hydrate		7.63	100	0	2	0	1.7844	9	0	8	1
		4.283	100	0	2	1	1.7785	12	2	6	2
		3.799	17	0	4	0	1.7093	1	1	5	2
Gypsum, syn		3.799	17	1	3	0	1.6846	3	0	2	3
		3.172	4	1	1	1	1.6640	6	2	4	3
Rad.: CuKα1λ: 1.540598 Filter: Mono d-sp: Diff.		3.065	75	0	4	1	1.6456	4	2	6	1
Cut off: Int.: Diffract. l/loor.: 1.83		2.873	45	2	2	1	1.6209	9	2	8	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 17, 16 (1980)		2.789	10	1	1	2	1.6209	9	1	9	0
		2.732	2	1	3	1	1.6005	1	1	9	1
		2.685	35	1	5	0	1.5846	4	2	8	0
		2.685	35	2	2	0	1.5327	2	0	8	2
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)		2.597	6	1	5	1	1.5209	1	0	10	0
a: 6.2845(11) b: 15.2079(15) c: 5.6776(7) A: 0.4132 C: 0.3733		2.534	2	0	6	0	1.5209	1	4	2	2
α: β: 114.09(1) γ: Z: 4 mp:		2.495	11	2	0	2	1.5119	1	2	8	2
Ref: Ibid.		2.476	1	1	3	2	1.4982	<1	1	9	1
		2.452	6	0	2	2	1.4947	<1	2	6	3
		2.406	4	2	4	1	1.4591	3	3	7	2
		2.291	<1	2	4	0	1.4591	3	0	10	1
Dx: 2.308 Dm: 2.320 SS/FOM: F ₃₀ = 51(.0120, 49)		2.219	15	1	5	1	1.4392	5	4	4	1
		2.142	2	0	4	2	1.4354	3	3	7	0
ω: 1.521 η: 1.523 ε: 1.530 Sign: + 2V: 5°		2.086	25	2	4	2	1.4278	2	2	8	1
Ref: Winchell, A., Elements of Optical Mineralogy, 2, 157 (1951)		2.074	15	1	5	2	1.4278	2	0	6	3
		2.074	15	3	1	1	1.4178	3	2	0	4
		2.048	6	1	1	2	1.4015	2	4	2	3
		2.032	<1	1	7	0	1.3657	5	2	6	2
Color: Colorless		1.992	4	1	7	1	1.3657	5	2	10	1
Pattern taken at 25 C. Sample prepared by adding H ₂ S O ₄ to a Ca (N O ₃) ₂ solution; the precipitate was filtered out, washed in water and bottled while moist; the crystals were dried immediately before use with care taken to prevent dehydration. Preferred orientation enhances 0k0 reflections.		1.963	3	2	6	1	1.3440	1	1	11	0
Gypsum group, gypsum subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: mC48. To replace 6-46 and validated by calculated pattern 36-432. Mwt: 172.17. Volume[CD]: 495.37.		1.8998	16	0	8	0	1.3440	1	2	10	0
		1.8998	16	2	6	0	1.3324	2	1	11	1
		1.8795	12	2	4	1	1.3262	4	2	8	3
		1.8650	3	1	1	3	1.3234	4	4	6	2
		1.8118	13	0	6	2	1.2785	1	0	8	3
		1.7995	6	2	2	3	1.2722	<1	1	11	1

d(A)	Int	h	k	l
1.2674	<1	0	12	0
1.2481	3	4	6	0
1.2481	3	4	0	4
1.2441	2	2	10	1
1.2336	3	2	8	2
1.2309	2	4	2	4
1.2309	2	0	12	1

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

Figura 6.18. Datos de difracción del sulfato cálcico dihidrato

OM	Strongest Reflections	PSC	Chemical Formula	Mineral Name:Common Name	PDF#	7.99 - 7.00 (±.10) I/Ic			
7.57x	4.48x	8.55x	9.50x	3.93x	1.55x	1.33x	H ₂ ZrP ₂ O ₇		21-385
7.90x	4.47x	3.96x	3.20x	2.64x	3.67x	1.98x	NaTiO ₂ F ₂		25-865
7.73x	4.47x	3.87x	3.15x	2.73x	2.44x	2.33x	C ₂ H ₂ Al ₂ N ₂ O ₇ •0.4H ₂ O		42-102
7.88x	4.46x	8.91x	5.02x	1.48x	3.49x	2.96x	(Zn,Ni,Al)(VO) ₂ (OH) ₁₂ •2H ₂ O	Alvanite	45-1329
7.88x	4.46x	2.65x	7.50x	3.35x	2.46x	3.82x	Cu ₂ (Al,Fe,Zn) ₂ (SO ₄) ₂		38-874
7.15x	4.44x	3.55x	3.99x	3.25x	2.03x	3.79x	C ₂ H ₂ O ₂ Zn•2H ₂ O		33-1464
7.10x	4.42x	5.90x	3.69x	3.43x	0.00x	0.00x	γ-VO ₂ (PO ₃) ₂		33-1430
* 7.98x	4.42x	4.56x	3.98x	3.72x	3.52x	4.19x	RbAgSCN ₃		37-766
* 7.88x	4.42x	3.63x	1.48x	2.56x	1.68x	1.28x	Al ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₄		9-453
* 7.50x	4.42x	3.24x	2.79x	2.61x	4.72x	2.22x	(NH ₄) ₂ Fb(SO ₄) ₂	Halloysite-7A, dehydrated halloysite	22-1042
7.75x	4.42x	5.48x	5.48x	4.73x	3.46x	3.28x	α-ZrSiO ₄ •H ₂ O		24-1493
7.59x	4.41x	2.68x	8.91x	5.74x	4.57x	3.91x	PoCl ₄		9-83
7.49x	4.41x	3.50x	2.62x	1.76x	1.62x	1.86x	ZrHPO ₄ •H ₂ O		19-1489
7.33x	4.40x	2.45x	2.72x	5.82x	2.29x	3.36x	SmAu ₆		27-578
7.20x	4.40x	3.39x	2.89x	2.12x	1.85x	2.37x	SrB ₂ O ₇ •H ₂ O		16-492
8.05x	4.39x	4.02x	3.35x	2.73x	1.57x	10.9x	Fe ₂ SO ₄ (OH) ₆		19-630
7.95x	4.38x	3.00x	5.99x	2.64x	1.73x	3.55x	(Sr,Ca)Al ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₄ •H ₂ O	Strontiodresserite	39-1205
7.21x	4.38x	3.80x	3.18x	2.79x	5.10x	3.45x	C ₂ H ₂ FeO ₄ Br		21-744
8.03x	4.38x	4.02x	3.34x	2.73x	10.9x	2.65x	Fe ₂ (OH) ₂ SO ₄		21-429
7.51x	4.35x	3.74x	6.98x	3.28x	4.22x	2.97x	NaAl ₂ (AsO ₄) ₂ •2H ₂ O		36-215
7.08x	4.37x	4.37x	2.83x	4.22x	3.52x	3.52x	TaHPO ₄		36-201
7.13x	4.36x	3.59x	4.13x	2.43x	2.40x	1.49x	Al ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₄	Nacrite-2M ₂	16-606
7.10x	4.36x	3.71x	3.44x	3.41x	3.39x	3.10x	Ga ₂ (H ₂ AsO ₄) ₂ •H ₂ O		26-672
* 7.84x	4.35x	6.35x	7.15x	3.82x	5.16x	2.50x	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆		47-810
* 7.59x	4.35x	3.35x	2.82x	3.76x	2.25x	2.14x	K ₂ Pt(Br ₄)		16-643
7.75x	4.34x	3.12x	3.88x	2.69x	1.94x	1.84x	CaSeO ₄ •2H ₂ O		40-235
7.40x	4.34x	6.36x	7.19x	3.78x	4.85x	4.76x	C ₂ H ₂ BiO ₁₀ •2H ₂ O		46-857
* 7.08x	4.34x	3.70x	3.26x	4.06x	3.07x	5.45x	NH ₄ GaSO ₄ •12H ₂ O		7-18
7.62x	4.33x	3.19x	6.11x	5.09x	3.00x	4.21x	FePO ₄ •3H ₂ O		45-501
7.86x	4.32x	3.11x	3.88x	2.80x	1.90x	2.56x	CaO•As ₂ O ₃	Unnamed mineral	29-284
7.67x	4.32x	3.74x	3.95x	6.17x	2.55x	5.95x	YNC ₂ H ₈ •6H ₂ O	yttrium isothiocyanate hydrate	46-893
7.45x	4.32x	2.84x	1.87x	3.26x	2.99x	2.96x	Ca ₂ WO ₈		16-328
7.85x	4.31x	5.37x	3.40x	6.79x	3.52x	2.72x	Cd ₃ P ₂ O ₇ •16H ₂ O		35-95
7.24x	4.31x	3.55x	2.32x	2.65x	2.50x	1.49x	K ₂ GeO ₄		14-157
7.70x	4.30x	2.70x	2.66x	3.08x	3.02x	5.10x	Nm ₂ Al ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₀ •4H ₂ O	Kaolinite-montmorillonite	29-1490
7.66x	4.30x	4.10x	3.10x	4.75x	3.45x	4.40x	CaAsO ₄ (OH)•2H ₂ O	Pharmacolite	25-138
7.26x	4.30x	3.01x	5.31x	2.76x	3.37x	4.91x	α-NaH ₂ PO ₄		28-1098
* 7.40x	4.29x	2.62x	2.80x	3.32x	2.24x	3.71x	RbBeNH ₂ Cl ₃		26-1360
* 7.68x	4.29x	3.07x	2.87x	2.87x	2.69x	3.80x	K ₂ FdBr ₄		28-791
7.25x	4.28x	2.99x	3.06x	2.14x	1.75x	5.31x	CaSO ₄ •2H ₂ O	Gypsum, syn	33-311
6.95x	4.28x	6.57x	3.08x	3.41x	4.90x	6.76x	β-Na ₂ U ₂ F ₇		10-163
7.18x	4.27x	4.17x	6.12x	5.08x	3.18x	3.12x	Al ₁₀ (Si ₂ P ₂ O ₃₈) ₂ •2.7CaH ₁₅ N•xH ₂ O		46-645
6.92x	4.27x	3.27x	2.96x	2.10x	2.49x	3.70x	(NH ₄) ₂ ZnSO ₄		18-137
7.57x	4.26x	3.65x	2.88x	2.59x	2.06x	6.68x	Fe ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ •3H ₂ O	Metahahnite, syn	39-379
7.17x	4.25x	5.91x	4.51x	3.43x	2.97x	6.19x	As ₂ O ₃ Cl ₂		30-104
7.06x	4.25x	2.87x	4.83x	10.27x	2.68x	2.90x	C ₂ ReBr ₂ Cl ₆		20-285
* 7.89x	4.24x	5.80x	3.39x	5.17x	2.59x	3.46x	L ₂ (PrNO ₃) ₂		44-112
* 7.57x	4.24x	3.05x	2.93x	2.62x	2.60x	2.17x	Zn ₂ Fe ₂ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂ •4H ₂ O	Ojuelait	35-516
7.11x	4.24x	5.64x	3.45x	2.94x	3.58x	3.26x	C ₂ Ca ₂ (OH) ₂ •16H ₂ O	Mellit	42-1501
6.94x	4.24x	3.90x	3.35x	3.12x	4.14x	5.02x	L ₂ (EuNO ₃) ₂	Brushite, syn	9-77
6.96x	4.23x	3.62x	3.12x	2.63x	2.03x	5.84x	TiP ₂ O ₇		44-1129
6.92x	4.23x	2.24x	3.76x	2.48x	1.16x	3.10x	AlPO ₄ •xH ₂ O		45-37
7.81x	4.22x	3.47x	3.47x	3.17x	2.63x	2.89x	CaSO ₄ •2H ₂ O		15-259
7.66x	4.22x	3.86x	3.07x	3.04x	4.32x	3.14x	CaHPO ₄ (SO ₄) _{0.5} •2H ₂ O		20-1050
7.35x	4.22x	3.75x	3.53x	3.21x	2.98x	5.78x	KC ₂ H ₃ O ₁₀		46-657
7.48x	4.22x	3.81x	3.52x	3.32x	2.97x	2.97x	CaSO ₄ Cl ₂		41-639
7.28x	4.22x	6.24x	4.24x	4.15x	3.62x	3.57x	β-Zr(SO ₄) ₂ •H ₂ O		24-435
7.19x	4.22x	6.24x	4.24x	4.15x	3.62x	3.57x			24-1495

Figura 6.19. Tabla de datos de difracción

Para utilizar el archivo con fines de identificación de una muestra monocomponente, se debe observar primeramente el valor d correspondiente a la reflexión más intensa de la muestra y buscarlo en el archivo. Es muy probable que exista más de un componente que coincida con ese valor primario, por lo que será necesario comparar los valores de las siguientes líneas decrecientes en intensidad. Finalmente se comparan las tarjetas de los archivos involucrados. Un ajuste o cotejo correcto requiere que coincidan todas las líneas, observadas de la muestra y las del archivo.

Si la muestra problema corresponde a una mezcla, se debe identificar individualmente cada componente de la misma. Inicialmente se tratan los valores d obtenidos como si

correspondieran a un compuesto puro. Después de que se ha logrado un ajuste satisfactorio para uno de los componentes, se omiten todas las líneas del compuesto identificado, y las intensidades de las líneas restantes se reclasifican asignando 100 a la línea de máxima intensidad entre ellas; luego se repite el procedimiento inicial.

La difracción de rayos X constituye un método rápido y preciso para identificar las diferentes fases cristalinas contenidas en un material. En ocasiones éste es el único medio disponible para determinar cuál de las diferentes fases polimórficas se encuentra presente en una muestra—por ejemplo, carbón o como grafito o diamante. Con la difracción de rayos X pueden determinarse fácilmente óxidos como FeO, Fe₂O₃, y Fe₃O₄; o materiales presentes en mezclas de KBr + NaCl, KCl + NaBr, o bien la mezcla de las cuatro sustancias mientras que el análisis químico mostraría únicamente los iones presentes sin indicar su estado de combinación química. Otra posibilidad de la difracción se encuentra en la identificación de las diferentes formas de hidratación de una muestra.

6.5.3. Análisis Cuantitativo

La difracción de rayos X puede adaptarse para obtener información cuantitativa, ya que las intensidades de los picos de difracción de un compuesto presente en una mezcla son proporcionales a la fracción de ese material en la misma. Sin embargo, el comparar directamente la intensidad de un pico de difracción con el patrón obtenido para la mezcla presenta sus dificultades. Frecuentemente es necesario realizar correcciones que incluyan las diferencias en los coeficientes de absorción entre el compuesto a determinar y la matriz. Se deben evitar aquellas orientaciones preferenciales y el uso de estándares internos ayuda pero no elimina completamente todas las dificultades analíticas.

6.6. MICROSONDA Y MICROSCOPIO DE BARRIDO DE ELECTRONES

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales, de la geología y de la biología, esta siendo cada vez de más importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física y de la composición química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica. Normalmente este conocimiento se obtiene básicamente con dos técnicas, la microscopía de barrido de electrones (SEM) y el microanálisis con sonda de electrones (EPMA). Los microscopios de electrones comerciales más modernos están diseñados para llevar a cabo ambos tipos de mediciones. Para obtener una imagen por microscopía electrónica y en un análisis con microsonda de electrones, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones (1) barre la superficie en línea recta, (2) vuelve a la posición inicial y (3) es desplazado hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, además, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopía de barrido de electrones y a la fluorescencia de rayos X, que se utiliza en el análisis con micro-sonda de electrones.

6.6.1. Instrumentos

La Figura 6.20 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un microscopio de electrones y una microsonda de barrido de electrones. Obsérvese que se utiliza una fuente y un sistema de localización de electrones común pero que el microscopio utiliza un detector de electrones, mientras que la microsonda utiliza un detector de rayos X.

Se necesita un sistema de vacío para mantener una presión inferior a 10^{-5} torr y un espectrómetro de rayos X dispersivo de longitudes de onda o dispersivo de energías. El haz de electrones es producido por un cátodo de tungsteno caliente y un ánodo que los acelera. Dos lentes electromagnéticas enfocan el haz sobre la muestra, estando su diámetro comprendido entre 0.1 y 1 μm . Se utiliza un microscopio óptico acoplado para localizar el área a bombardear. Finalmente los rayos X fluorescentes producidos por el haz de electrones son colimados y analizados.

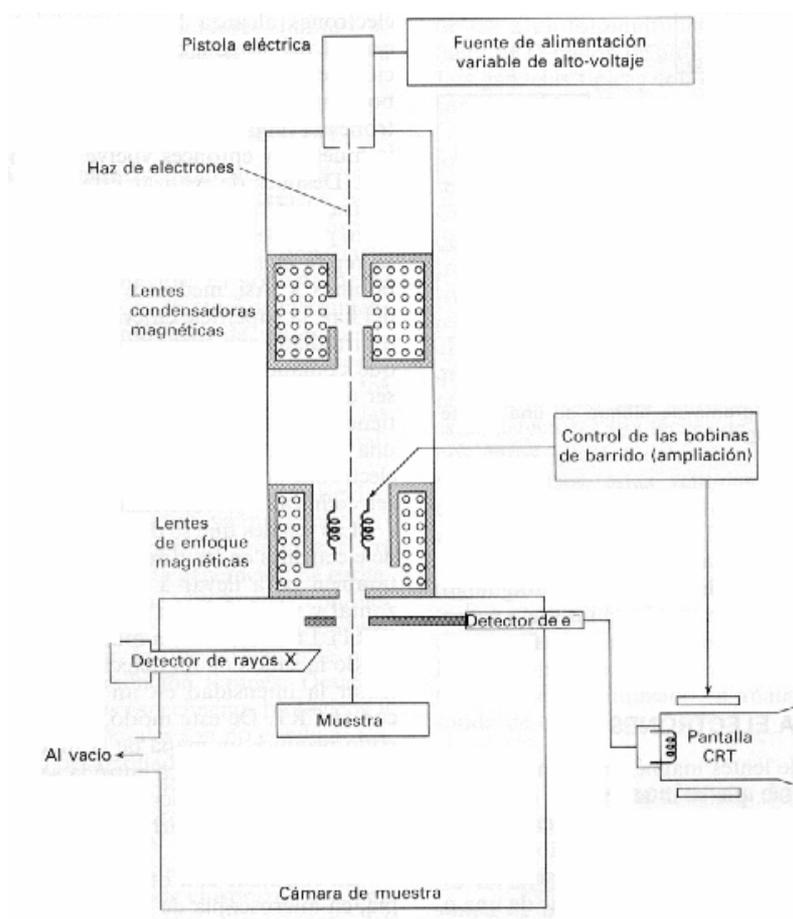


Figura 6.20. Vista esquemática de un instrumento de microsonda de electrones.

6.6.2. Aplicaciones

Las microsondas de electrones suministran una amplia información sobre la naturaleza física y química de las superficies. Permite la obtención tanto de información cualitativa como cuantitativa de la superficie de una muestra sólida en un área restringida a 1 μm de diámetro. El haz electrónico penetra únicamente a 1 o 2 μm de profundidad.

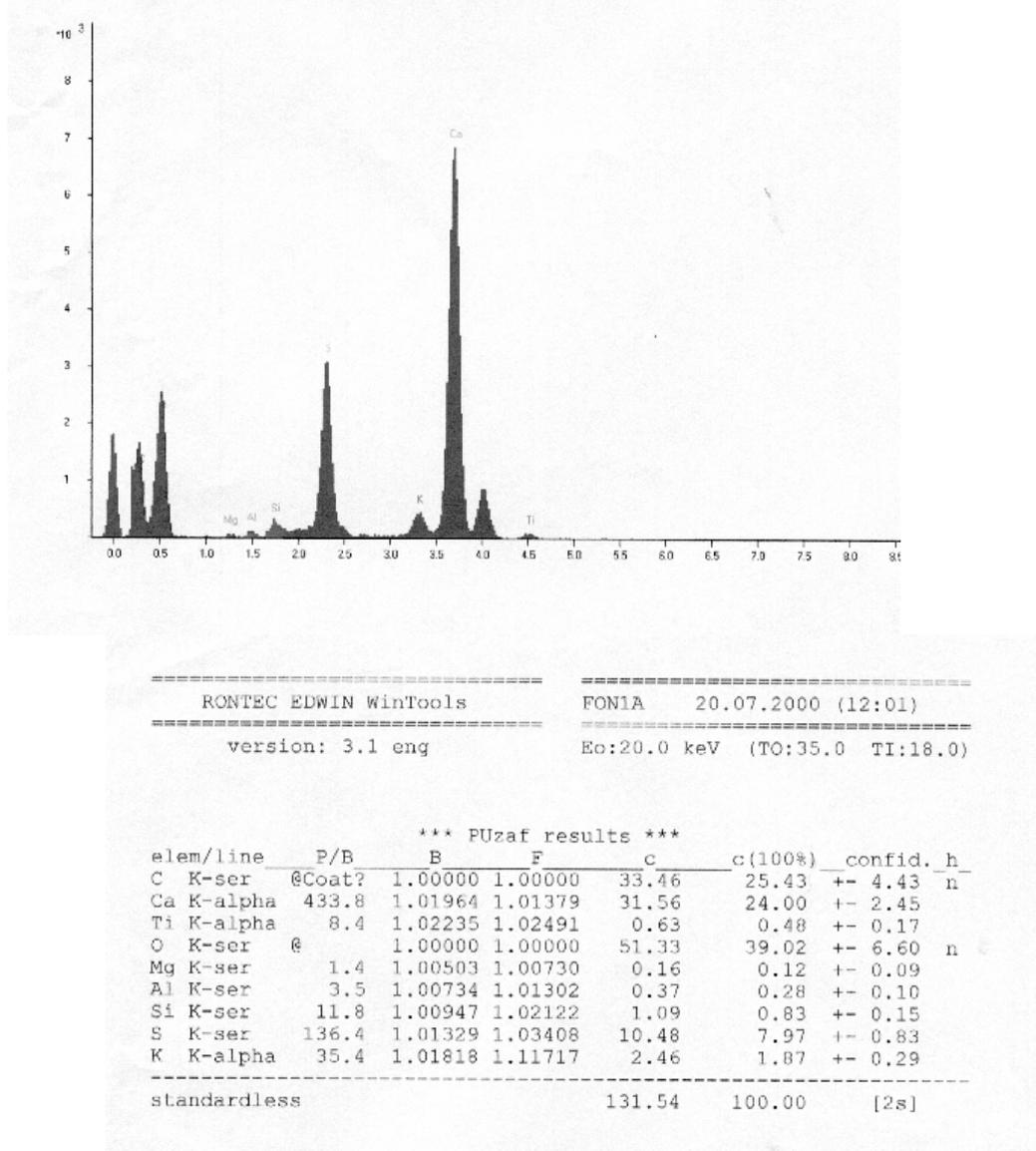


Figura 6.21. Resultados obtenidos de una muestra de yeso

6.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN AUGER (AES)

Un átomo excitado puede perder energía mediante la emisión de rayos X o de electrones Auger. Para los elementos ligeros ($Z < 30$) predomina el proceso Auger, lo que hace a la espectroscopía AES más sensible. Para los elementos más pesados, la microsonda electrónica resulta de mayor sensibilidad para aquellas transiciones que siguen a las ionizaciones de capas más internas. Sin embargo, la sensibilidad de la espectroscopía AES se mantiene constante si se utilizan las transiciones Auger entre capas más externas (por ejemplo, MNN).

La penetración del haz electrónico primario puede ser tan profunda como 1 μm ; sin embargo, los electrones Auger emitidos poseen energías muy inferiores. Así pues, estos últimos deben originarse desde regiones muy cercanas a la superficie (2 nm) para poder escapar sin perderse por dispersión enelástica antes de llegar a la superficie.

Si se utiliza un analizador de espejo cilíndrico, se puede enfocar el haz electrónico en un diámetro pequeño (50 nm) y es posible realizar una resolución espacial o un mapeo de la superficie de la muestra. Cuando se opera de esta manera, la espectroscopía Auger se conoce como microsonda Auger.

La Figura 6.22 presenta las transiciones MNN que dan lugar a los espectros Auger de Ag, Cd, In y Sb. Los espectros son muy similares; las diferencias más grandes corresponden a los desplazamientos en las energías de un elemento al siguiente. No existe ambigüedad en la identificación de los elementos adyacentes en la tabla periódica. Las líneas Auger son relativamente anchas debido a la doble incertidumbre relativa al origen y al destino exacto, dentro de un subnivel, tanto de los electrones que caen en niveles más internos como de los que salen desde niveles más externos.

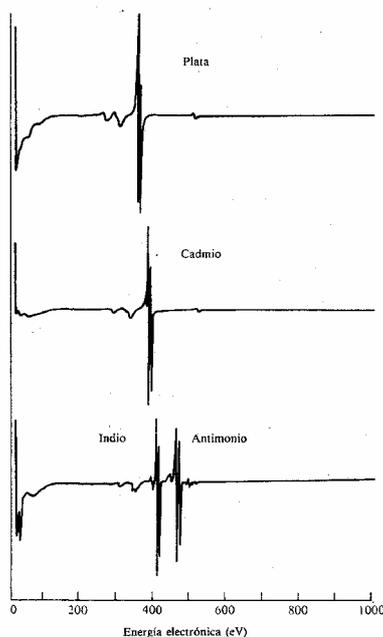


Figura 6.22. Transiciones MNN en los espectros Auger de plata, cadmio, indio y antimonio.

6.7.1. Instrumentación

El espectrómetro Auger consiste en una consola que contiene una cámara que opera al vacío ultraalto, un carrusel que contiene las muestras, un manipulador y una combinación de cañón electrónico con unidad analizadora de energía. El equipo auxiliar incluye a menudo un cañón electrónico de incidencia variable y uno de bombardeo iónico para limpieza superficial y estudios de perfiles. Se dispone de los espectrómetros Auger como instrumentos de haz grande ($\sim 25 \mu\text{m}$) para perfiles de profundidad o como instrumentos de microsonda Auger con diámetros de haz del orden de 5 μm .

6.7.2. Análisis cuantitativo mediante AES

En principio es posible realizar análisis cuantitativos. Las intensidades relativas de los picos dependen de las siguientes variables: secciones eficaces (o transversales) de ionización en los niveles internos, rapidezces o tasas de transición Auger y dispersiones inelásticas de los electrones Auger emitidos. Realizando una calibración cuidadosa puede realizarse el análisis cuantitativo de una muestra homogénea con una exactitud del 10%. De esta forma, aunque la espectroscopía Auger no es muy exacta, todavía es de un valor muy significativo en los análisis de superficies.

6.7.3. Microsonda Auger de barrido (SAM)

Esta microsonda posee un haz electrónico de barrido finamente enfocado como sonda para el análisis AES de una superficie. En el caso de áreas superficiales, la técnica SAM aporta una micrografía electrónica, una imagen Auger de los elementos seleccionados que se presenta sobre la pantalla de un tubo catódico para su observación o fotografía, y un perfil de la composición de profundidad. La forma de operación por imagen es muy útil ya que permite definir las posiciones de los distintos elementos presentes en la muestra en unos cuantos minutos.

En las mejores condiciones, el poder de resolución espacial de la SAM es de 500 nm cuando se utilizan emisores termoiónicos de tungsteno como fuentes electrónicas. El uso de emisores de LaB₆ extiende el poder de resolución a 100-200 nm gracias a su gran brillantez óptica electrónica.

6.8. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO (ESCA)

Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material. Así pues, ESCA proporciona información útil sólo desde los 2 nm más próximos a la superficie del material.

El tamaño requerido para la muestra es de 1 µg o menor. El área de muestreo es aproximadamente de 1 cm². La aplicabilidad particular para el análisis de los elementos del segundo periodo, incluyendo la carbono, nitrógeno y oxígeno, hacen de la técnica ESCA un medio muy importante para el análisis estructural de materiales orgánicos. Los límites de detección dependen del elemento particular a determinar, pero típicamente varía del 1% para elementos ligeros hasta 0.1% para los elementos pesados. Los espectros ESCA pueden obtenerse de muestras sólidas, líquidas o gaseosas, y la forma física de la muestra no tiene importancia.

A fin de determinar la energía de enlace absoluta, se deben conocer los valores de las funciones trabajo de las muestras y del espectrómetro. Desafortunadamente, la función de trabajo no es independiente del estado físico de la materia, y es difícil determinarla o calcularla. Sin embargo, en los estudios químicos frecuentemente se desea conocer sólo el valor de la energía de enlace relativa (desplazamiento químico), por lo que basta que Φ permanezca constante.

6.8.1. Desplazamiento químico

Las energías de enlace de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico que se refleja como una variación en la energía de enlace de todos los electrones de dicho átomo. De esta manera, no sólo los electrones de valencia sino también las energías de enlace de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Tales desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas involucradas en los resultados y constituyen la base de la aplicación químico-analítica.

Todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno y el helio, presentan desplazamientos químicos. La magnitud de tales desplazamientos varía con la sección transversal fotoelectrónica; en la técnica ESCA, los desplazamientos varían en el intervalo de 0-1500 eV. Para la asignación de los picos es necesario referirse a los diagramas de correlación o a catálogos de referencia de espectros de nitrógeno. Por lo general, los picos fotoelectrónicos son más angostos que las líneas de emisión correspondientes a rayos X y, en la mayoría de los casos, varía de 1 a 3 eV (ATMA, o ancho total a media altura). Puesto que los desplazamientos químicos para un elemento dado son del orden de 10 eV, la técnica ESCA no constituye un método de alta resolución.

6.8.2. Instrumentación

En la Figura 6.23 se muestra un esquema de un espectrómetro ESCA. La instrumentación para la ESCA involucra una fuente de radiación con la energía suficiente para quitar un electrón de la muestra. Debe existir también un dispositivo capaz de recolectar los electrones emitidos, contarlos y determinar cuidadosamente su energía cinética. Puesto que es necesario asegurarse de que el trayecto libre medio de los fotoelectrones sea lo suficientemente grande para atravesar la distancia desde la muestra hasta el detector sin sufrir pérdidas de energía, se opera a una presión del orden de $5 \cdot 10^{-6}$ torr.

Para la excitación fotoelectrónica, generalmente se utilizan fuentes suaves de rayos X como Mg y Al. Es importante disponer de al menos dos fuentes alternas para distinguir picos fotoelectrónicos de picos Auger. Cuando se utiliza una fuente diferente de rayos X, los picos fotoelectrónicos sufren desplazamientos en su energía cinética, mientras que los picos Auger permanecen constantes y aparecen en las mismas posiciones en los espectros.

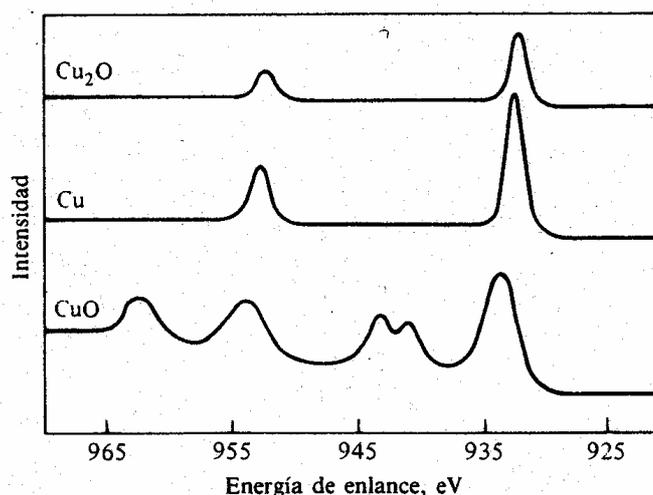


Figura 6.23. Ejemplo de espectros ESCA.

En los instrumentos comerciales, se utilizan dos tipos de sistemas de rayos X. En uno, la muestra es iluminada directamente a la salida de la fuente. Este tipo de fuente policromática es muy simple y permite utilizar diversos materiales en los blancos, con lo que se logran diferentes energías de excitación. El otro sistema incorpora un sistema monocromador de rayos X para dispersar la radiación X y permitir la iluminación monocromática sobre la superficie de la muestra. De esta manera se reducen las interferencias y el ruido de fondo, pero la intensidad de la radiación X que llega a la muestra es mucho menor.

Los analizadores electrónicos en ESCA utilizan el principio de doble enfoque. Con un campo electrostático, se seleccionan los electrones emitidos. A medida que se varía el campo electrostático, los electrones son enfocados en el detector de acuerdo con su contenido de energía cinética. Para contar los electrones se utilizan tanto los detectores de canal continuos como los multiplicadores electrónicos de dínodos discretos.

6.8.3. Análisis cuantitativo

La intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoeléctrica de un elemento particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra. Los análisis de mezclas con la técnica ESCA a menudo presentan una exactitud de $\pm 2\%$.